Studien über Verbindungen aus dem animalischen Theer.

IV. Verhalten des Knochenleims bei der trockenen Destillation.

Von Dr. **H. Weidel** und **G. L. Ciamician.**

(Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Barth.)

(Mit 6 Holzschnitten.)

Mit dem Nachweis,[1] dass die Nitrile der Fettsäuren, welche im animalischen Theer (Knochenöl) in so überwiegender Menge vorkommen, ihre Entstehung der Einwirkung von Ammoniak auf Fette bei hoher Temperatur verdanken, wurden die älteren Angaben[2] über die Producte der trockenen Destillation des Leims hinfällig, zumal diese als Zersetzungsproducte des Leims angesprochen wurden.

Ein erneuertes Studium dieses Processes gewann umsomehr an Interesse, da wir gelegentlich unserer Arbeit über die nicht basischen Bestandtheile des animalischen Theers die Beobachtung machten, dass aus fettfreiem Knochenleim (Gelatine)[3] hauptsächlich pyrrolartige Substanzen und Ammoniaksalze gebildet werden, nebenher aber auch constant ein prächtig krystallisirter Körper entsteht.

Wir haben seither unsere diesbezüglichen Versuche zum Abschlusse gebracht und können nunmehr diese vorläufige Mittheilung durch ein ausführliches Referat ergänzen.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1879, Octoberheft.

[2] Vergl. Gmelin, Handbuch d. Chem. Bd. VII, p. 2296 u. 2201.

[3] Es ist schwer, vollkommen fettfreien Leim im Handel aufzutreiben. Von den drei zu beziehenden Gelatinesorten sind in der Regel nur die beiden theuersten fettfrei.

Da die Ausbeute an flüchtigen Producten wesentlich vermehrt wird, wenn die Destillation mit nur kleinen Mengen Gelatine auf einmal ausgeführt wird, so verarbeiteten wir je circa 200 Gr. in einer eisernen, beiläufig $^3/_4$ Liter fassenden Retorte, welche mit einer langen, weiten, etwas geneigten Glasröhre verbunden war. Als Vorlage diente eine Woulf'sche Flasche, in deren zweitem Hals eine sehr lange Röhre senkrecht eingepasst war, die den Zweck hatte, die Kühlung zu vervollständigen. Die Retorte wurde ganz allmälig erhitzt, schliesslich die Temperatur bis zur dunkeln Rothgluth gesteigert.

Hiebei entweichen anfangs Dämpfe von Ammoniak, weiters beginnt eine wässerige, dann eine ölige Flüssigkeit, schliesslich eine braungelb gefärbte, dicke Masse zu destilliren, die theils im Retortenhalse, theils in dem obersten Theile der ersten Kühlröhre erstarrt. Während des Übergehens des öligen Productes entweichen auch massenhaft Dämpfe von kohlensaurem und Cyanammonium, die die Vorlage wie Röhre mit farblosen Krystallen überziehen. Während der ganzen Reactionsdauer entweicht auch ein Strom brennbarer Gase.

Nach beendeter Destillation behält man in der Retorte eine glänzende, aufgeblähte, stickstoffhältige Kohle zurück, die bei weitem die Hauptmenge der verarbeiteten Gelatine ausmacht.

Die erstarrte, weiche, braungelbe Masse, welche sich in der ersten Kühlröhre befindet, schliesst neben den genannten Ammonsalzen, kleine, glänzende, schon mit freiem Auge sichtbare Krystallblättchen einer neuen Verbindung *(A)* ein, die man am besten durch Digeriren mit kaltem Alkohol, in welchem sie so gut wie unlöslich ist, von dem in diesem löslichen Theere trennt. Diese Behandlung nimmt man zweckmässiger Weise mit jeder Röhre vor und verwendet stets denselben Alkohol.

Durch Filtration wird die braungelbe Lösung von den noch dunkel gefärbten Krystallen entfernt, welche nach dem Abpressen mit kaltem Wasser so lange gewaschen werden, als die ablaufende Flüssigkeit alkalisch reagirt.

Die alkoholische Lösung wird nach dem Eindampfen mit dem in der Vorlage befindlichen öligen Antheil *(B)* vereint, welcher mittelst des Scheidetrichters von der wässerigen Flüssigkeit *(C)* getrennt wurde.

Die mit *(A)* bezeichnete Rohkrystallisation wird zunächst aus siedendem Eisessig umkrystallisirt, wodurch die Verbindung, die wir nach ihrer Entstehungsart aus Leim

Pyrocoll

nennen wollen, nach dem Abkühlen etwas reiner erhalten wird. Die Substanz ist ausserordentlich schwierig von Verunreinigungen zu trennen; selbst durch zehnmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig konnten wir den Körper nur in goldgelben Blättchen erhalten, die keine übereinstimmenden Zahlen bei der Analyse lieferten. Das einzige Verfahren, welches das Pyrocoll verhältnissmässig rasch in reine Form brachte, bestand darin, dass wir die erste Rohkrystallisation im Kohlensäurestrom sublimirten. Das Sublimat löst man in einer grossen Menge Chloroform in der Siedehitze auf, kocht hierauf durch längere Zeit mit Thierkohle, filtrirt die nun schwach gelblich gefärbte Lösung und krystallisirt die nach dem Abdestilliren des Chloroforms sich ausscheidenden Krystalle zweimal aus Eisessig unter Zusatz von etwas Blutkohle um.

So gereinigt, stellt das Pyrocoll ein Haufwerk von grossen, dünnen, elastischen, fast farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen dar, die in Masse schwach eigelb gefärbt erscheinen. Die Verbindung ist in kaltem wie heissem Wasser ganz unlöslich, auch kalter Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig vermag nur Spuren des Körpers aufzulösen. Verhältnissmässig leicht ist das Pyrocoll nur in siedendem Chloroform, Alkohol, Xylol, besonders aber Eisessig löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst dasselbe ohne Farbenveränderung auf, durch den Zusatz von Wasser wird dasselbe wieder unverändert ausgefällt.

Beim Erhitzen verändert sich die Verbindung nicht, erst bei hoher Temperatur sublimirt sie ohne erst zu schmelzen. Der Schmelzpunkt kann nur in geschlossenen Röhrchen bestimmt werden, er liegt bei 268—269° (uncorr.).

Lässt man eine verdünnte Lösung des Pyrocolls in Eisessig während einiger Tage unter einer Glocke über Schwefelsäure eindunsten, so scheidet es sich in grösseren, breiten, gut ausgebildeten Krystallblättern aus, deren krystallographische Bestimmung wir der Freundlichkeit des Herrn Dr. Březina verdanken. Er theilt uns Folgendes mit:

Krystallsystem: Monoklin.
Elemente (in guter Näherung):

$$a : b : c = 2\cdot3602 : 1 : 0\cdot9485$$
$$\beta = 103° \, 56' \text{ (Fig. 2).}$$

Formen: *a* (100), *c* (001), *m* (110), *d* ($\bar{2}$01).

Fig. 1.

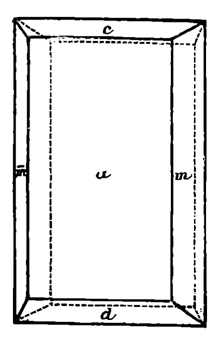
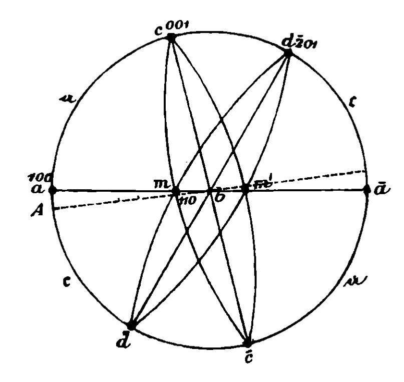


Fig. 2.



Habitus (Fig. 1) dünn tafelförmig nach *a*; als Begrenzung jederzeit *d*, und ein Flächenpaar *m*, häufig auch *c* und das andere Flächenpaar *m*. Ausgezeichneter Perlmutterglanz auf *a*. Winkel an guten Krystallen wenig schwankend, jedoch zu unregelmässig, um zwischen monoklin und triklin mit Sicherheit zu entscheiden.

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Grenzwerthe
a c	100.001	76° 4′	76°10′	2	76° 8′—76°12′
ā d	$\bar{1}$00.$\bar{2}$01	59 53	59 55	2	59 51 —59 58
a m	100.110	66 25	66 25	4	66 15 —66 34
m m′	110.1$\bar{1}$0	47 10	47 10	2	47 8 —47 11
c m	001.110	84 28	84 21	2	84 13 —84 29
d m′	$\bar{2}$01.$\bar{1}$10	78 25	78 22	7	77 41 —78 53

Optische Orientirung: Auf *a* eine Axe nach unten ((7°7′))Na mit starker Dispersion (roth innen), und negativem Charakter; Axenebene die Symmetrieebene.

Das Pyrocoll ist stickstoffhältig und krystallisirt ohne Wasser. Es wurde für die Analyse bei 100° C. getrocknet und gab folgende Werthe:

I. 0·3281 Grm. Substanz gaben 0·7838 Grm. Kohlensäure und 0·0982 Grm. Wasser.

II. 0·2976 Grm. Substanz gaben 0·7008 Grm. Kohlensäure und 0·0883 Grm. Wasser.

III. 0·3013 Grm. Substanz gaben 0·7125 Grm. Kohlensäure und 0·0894 Grm. Wasser.

IV. 0·2333 Grm. Substanz gaben 30·6 CC. Stickstoff bei 15·5° C. und 749·3 Mm. Druck.

V. 0·2325 Grm. Substanz gaben 32·0 CC. Stickstoff bei 21·3° C. und 750·2 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C.	65·18	64·22	64·49	—	—
H....	3·32	3·29	3·31	—	—
N.	—	—	—	15·10	15·43

Aus diesen Zahlen berechnet sich die einfachste Formel, C_5H_3NO, welche verlangt:

	Berechnet	Gefunden im Mittel
C	64·52	64·63
H	3·22	3·30
N	15·05	15·27

Das Pyrocoll ist vollkommen indifferent, so dass eine Moleculargewichtsbestimmung aus salzartigen Verbindungen nicht ausgeführt werden konnte. Ebenso wenig lassen sich durch Einwirkung von Acetylchlorid, Jodmetyl, Essigsäureanhydrid etc. Wasserstoffe substituiren, diese Körper wirken selbst bei sehr hoher Temperatur auf das Pyrocoll nicht ein. Da dasselbe jedoch flüchtig ist, so versuchten wir nach dem bekannten Verfahren von V. Meyer eine Moleculargewichtsbestimmung in Schwefeldampf auszuführen. Die Zahlen, welche wir erhielten, sind:

	I.	II.
Angewandte Substanz....	0·0373 Grm.	0·0385 Grm.
„ Legirung....	361·3	290·5
Ausgeflossene „	124·1 „	121·0 „
Höhe der wirksamen Säule	35 Mm.	52 Mm.
Barometerstand.........	753·7 „	748 „

Diese Zahlen führen zu einer Dampfdichte, welche nur mit der für die doppelte Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ berechneten in Einklang zu bringen sind.

	I.	II.	Berechnet
D	6·1	6·3	6·44

Die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$, die sich aus der gefundenen Dampfdichte ergibt, schien uns im Widerspruche mit den später zu beschreibenden Reactionen des Pyrocolls zu stehen. Wir haben daher, um dem etwaigen Einwand, dass in diesem Falle eine abnorme Dampfdichte vorliege, zu begegnen, bei einer höheren Temperatur als die des siedenden Schwefels versucht, Moleculargewichtsbestimmungen auszuführen; da jedoch unsere Verbindung hiebei wenigstens theilweise zersetzt wird, so haben wir Bestimmungen bei stark vermindertem Drucke, nach dem sehr empfehlenswerthen Verfahren, welches Sommaruga[1] bei der Moleculargewichtsbestimmung des Indigos in Anwendung gebracht hat, ausgeführt, und gelangten mit dieser Methode zu sehr scharfen Zahlen.

Wir sind Herrn Professor v. Sommaruga nicht nur durch die Bereitwilligkeit, mit welcher er uns seine Apparate zur Verfügung stellte, sondern auch für die thatsächliche Hilfe bei der Ausführung der Versuche zu grossem Danke verpflichtet.

Die erhaltenen Zahlen sind:

		I.	II.
Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons...	$B =$	28·4388 Grm.	28·5186 Grm.
Temperatur während der Wägung.......	$t =$	18° C.	23·2° C.

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1878.

		I.	II.
Barometerstand während der Wägung........	$h =$	764·4 Mm.	759·8 Mm.
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons.....	$B' =$	28·3094 Grm.	28·3892 Grm.
Temperatur während des Zuschmelzens.......	$t' =$	448·7° C.	448·4° C.
Barometerstand während des Zuschmelzens	$h' =$	69·1 Mm.	46·9 Mm.
Capacität des Ballons	$V =$	127·6 CC.	125·3 CC.
Volum des eingetretenen Quecksilbers	$V' =$	126·1	124·6
	$V—V' =$	1·5	0·7
Temperatur während dieser Bestimmung	$t'' =$	22·3° C.	24·2° C.
Druck auf die eingeschlossene Luftblase .	$h'' =$	764·1 Mm.	759·8 Mm.

Mit Hilfe der von Dumas[1] gegebenen 4 Gleichungen lässt sich aus diesen Daten die Dampfdichte berechnen zu:

I.	II.	Für $C_{10}H_6N_2O_2$
6·16	6·42	6·44

Die Resultate der nach den beiden Methoden ausgeführten Bestimmungen der Moleculargrösse lassen unzweifelhaft erscheinen, dass das Pyrocoll die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ besitzt.

Der chemische Charakter dieses Körpers ist durch nachfolgende Reactionen bestimmt.

Einwirkung von Kalilauge.

Erhält man Pyrocoll mit einer mässig concentrirten Kalilauge durch einige Zeit im Sieden, so wird dasselbe allmälig gelöst, ohne dass Ammoniak gebildet würde. Die Lösung ist nahezu farblos und scheidet beim Erkalten die ursprüngliche Verbindung nicht wieder ab. Das Reactionsproduct gewinnt man durch öfteres Ausschütteln der, mit sehr verdünnter Schwefelsäure in der Kälte

---

[1] Kekule, Lehrbuch d. Chemie, I. Bd., p. 49.

sauer gemachten Flüssigkeit, mittelst Äther, welcher die entstandene Säure ziemlich leicht löst, und sie nach dem Abdunsten als weisse, an der Luft bald röthlich werdende Krystallmasse zurücklässt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle kann sie sofort rein in Form kurzer Säulen erhalten werden, die beim Trocknen eine eigenthümlich metallisch graue Farbe annehmen.

Diese Eigenschaft ist besonders charakteristisch für die von Schwanert[1] entdeckte Carbopyrrolsäure, mit welcher das aus Pyrocoll gewonnene Zersetzungsproduct in jeder Beziehung identisch ist, und wir können die Beobachtungen dieses Forschers über diese Säure vollkommen bestätigen, wollen jedoch einige Verhältnisse, die über die Angaben Schwanert's hinausreichen, erwähnen.

Lässt man eine verdünnte Lösung der reinen Säure unter der Glocke einer Luftpumpe langsam verdampfen, so erhält man die Carbopyrrolsäure in grossen, farblosen, messbaren Krystallen, welche beim Trocknen ebenfalls, jedoch nur schwach grau werden. Die Säure schmilzt, wenn sie im zugeschmolzenen Röhrchen erhitzt wird unter theilweiser Zersetzung bei 191·5° C. Über die krystallographischen und optischen Verhältnisse, welche Herr Dr. Březina so freundlich war zu bestimmen, können wir Folgendes mittheilen.

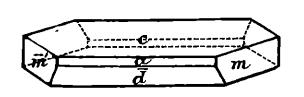
Krystallsystem: Monoklin.

Der treppenförmige Bau verhindert eine sichere Entscheidung über das System, das auch triklin, pseudomonoklin sein könnte.

Elemente: $a : b : c = 1\cdot499 : 1 : 1\cdot891 \; \beta = 112°50'$.

Formen: $a(100)$, $c(001)$, $d(\bar{2}01)$, $m(110)$.

Fig. 3.



Habitus: Flache Quersäulen, *c* dominirend, *d* etwas schmäler, *m* als Endigung der Säulen, *a* ganz untergeordnet (Fig. 3). Auf *d* herzförmige Zeichnung in Folge Treppenbildung, zuweilen auf *m*.

Spaltbarkeit nicht bemerkbar.

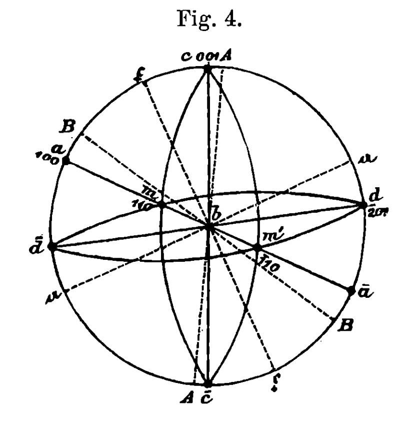
---

[1] Ann. d. Chem. u. Pharm. 116, 274.

Winkel:

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Grenzwerthe
a m	100.110	54° 6′	54° 2′	4	53°17′—54°39′
m m′	110.$\bar{1}$10	71 48	71 46	3	71 25 —71 57
a c	100.001	67 10	67 21	3	66 41 —68 13
$\bar{a}$ *d*	$\bar{1}$00.$\bar{1}$01	32 0	31 52	3	31 23 —32 22
c d	001.$\bar{1}$01	80 50	80 50	7	80 13 —81 10
c m	001.110	76 51	76 51	12	76 22 —77 21
d m′	$\bar{1}$01.$\bar{1}$10	60 11	60 18	10	59 52 —60 54

Fig. 4.



Auf *c* beide Axen sichtbar, sehr starke, geneigte Dispersion, lebhaft gefärbte Axe (roth aussen), nach rückwärts ((7°22′))Na geneigt, matt gefärbte (roth aussen) nach vorne ((54°45′))Na. Positiv. Schema (Fig. 4): (100)𝔟𝔠 = = 67°10 — ((23°42))Na; $\rho > v$; ((AB))Na = 62°7′.

Unsere Säure war, so wie die Schwanert'sche, ohne Wasser krystallisirt; wir erhielten bei der Analyse der im Wasserstoffstrom bei 100° C. getrockneten Substanz folgende Zahlen:

I. 0·2998 Grm. Substanz gaben 0·5951 Grm. Kohlensäure und 0·1201 Grm. Wasser.

II. 0·2540 Grm. Substanz gaben 0·5025 Grm. Kohlensäure und 0·1060 Grm. Wasser.

III. 0·2228 Grm. Substanz gaben 24·6 CC. Stickstoff bei 14° C. und 749·3 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	$C_5H_5NO_2$
C....	54·12	53·95	—	54·05
H....	4·48	4·63	—	4·50
N....	—	—	12·80	12·61

Die Bildung der Carbopyrrolsäure aus dem Pyrocoll erfolgt ausserordentlich glatt, ohne dass nur Spuren von andern Producten gebildet würden. Besonders gut, und fast auf den ersten Schlag rein, wird die Säure, wenn man während der Einwirkung der Kalilauge einige Gramm Natriumamalgam einträgt.

Die Zersetzungsgleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2O_2}_{\text{Pyrocoll}} + 2KOH = \underbrace{2C_5H_4KNO_2}_{\text{Carbopyrrolsaures Kali}}$$

wird durch die Ausbeute an Säure vollkommen gerechtfertigt. Die Identität unserer Säure mit der Carbopyrrolsäure ging auch durch den Vergleich des Barytsalzes mit den hierüber vorliegenden Angaben Schwanert's hervor.

Das Salz haben wir ebenfalls mit Ätzbaryt und Ausfällen des Überschusses durch Kohlensäure dargestellt. Beim Abdunsten über Schwefelsäure wurde die Verbindung in der von Schwanert beobachteten Form (weisse, dünne, seidenglänzende Blättchen, welche von Wasser schwer benetzt werden) erhalten.

Eine Barytbestimmung in dem krystallwasserfreien, bei 100° C. getrockneten Salz ergab:

0·2844 Grm. Substanz gaben 0·1852 Grm. schwefelsauren Baryt.

In 100 Theilen:

$$Ba = 38{\cdot}76 \qquad \overbrace{38{\cdot}37}^{C_5H_4B'aNO_2}$$

Carbopyrrolsaures Ammon haben wir durch Lösen der Säure in einem Überschusse von Ammoniak dargestellt. Beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure scheidet es sich in weissen Krystallkrusten ab, welche aus mikroskopischen, anscheinend rhombischen, zugespitzten Prismen bestehen. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich leicht löslich, beim Liegen an der Luft nimmt das Salz eine gelbgraue Farbe an.

Die Analyse der unter der Luftpumpe getrockneten Substanz gab:

I. 0·2756 Grm. Substanz gaben 0·4740 Grm. Kohlensäure und 0·1564 Grm. Wasser.

II. 0·1993 Grm. Substanz gaben 38·5 CC. Stickstoff bei 18·7° C. und 753·6 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_4(NH_4)NO_2$
C.	46·90	—	46·87
H....	6·32	—	6·24
N....	—	22·02	21·87

Einwirkung von alkoholischem Ammoniak.

Die glatte Umsetzung des Pyrocolls zu Carbopyrrolsäure liess vermuthen, dass durch Einwirkung von Ammoniak das von Schwanert beschriebene Carbopyrrolamid entstehe. In der That bildet sich diese Verbindung, wenn man das Pyrocoll mit einer bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaklösung im zugeschlossenen Rohre durch einige Stunden auf 100° erhitzt.

Nach beendeter Einwirkung wird die lichtgelb gefärbte Lösung auf dem Wasserbade eingedampft. Die rückbleibende, fast weisse Krystallmasse wird aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Es scheidet sich das Amid nach dem Abkühlen bald in Form farbloser Tafeln ab, welche einen süssen Geschmack besitzen, bei 172° C. (uncorr.) schmelzen, kurz alle Eigenschaften besitzen, die Schwanert an dieser Verbindung beobachtet hat. Aus mässig concentrirten, alkoholischen Lösungen scheidet sich das Carbopyrrolamid in grossen, gut ausgebildeten Krystallen ab, welche ebenfalls durch Herrn Dr. Březina bestimmt wurden. Er schreibt: Tafelförmige Krystalle aus Wasser und ebenmässig ausgebildete aus Alkohol krystallisirt. Flächen krumm und gebrochen, Messungen wenig genau.

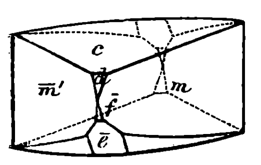
Krystallsystem: Monoklin (erste Näherung).

Elemente: $a \quad b \quad c = 1 \cdot 457 \quad 1 \quad 1 \cdot 909$

$\beta = 108°57'$ (Fig. 6).

Formen: $c(001)$, $m(110)$, $d(201)$, $e(\bar{1}01)$, $g(\bar{3}01)$, $f(\bar{4}01)$ und einige unbestimmbare, gerundete Flächen zwischen c, $\underline{m}$ und e; Habitus: Krystalle aus Wasser flache Tafeln nach c, Begrenzung g und an der Stelle der Fläche (310) scharfe Kanten; Krystalle aus Alkohol dicktafelförmig nach c (Fig. 5), oder d, oder keilförmig durch Vorwalten von c und $\bar{d}$, oder $\bar{c}$ und d.

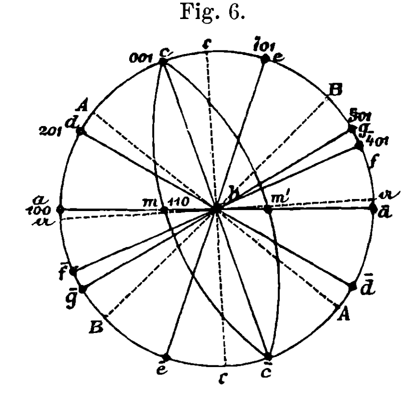
Fig. 5.



Winkel (für jede Fläche das Mittel der Positionen der Einzelbilder):

		Rechnung	Messung	Zahl der Kanten	Grenzwerthe
$m\,\overline{m}'$	110.1̄10	—	108° 3′	15	106° 7′—110°31′
—	100.001	71° 3′	—	—	—
c d	001.201	—	41 0	12	39 24 — 41 59
c e	001.1̄01	38 11	38 46	4	38 29 — 39 2
c g	001.3̄01	78 59	79 6	6	78 50 — 79 36
c f	001.4̄01	86 34	87 1	4	86 26 — 87 49
d e	201.1̄01	79 11	80 15	4	79 58 — 80 32
$d\,\overline{f}$	201.401̄	52 26	51 50	4	50 41 — 52 56
e f	1̄01.4̄01	48 23	48 49	2	48 47 — 48 51
c m	001.110	—	79 0	27	76 59 — 82 11
d m	201.110	59 26	59 34	14	57 6 — 60 53

Fig. 6.



Optische Orientirung: Auf *c* eine Axe mit starker Dispersion (roth aussen) nach vorne ((36°4′))Na, Charakter positiv; auf *d* dieselbe Axe (roth innen) nach rückwärts (circa ((10°))Na), Charakter negativ.

Positive Mittellinie (Mitte der Lemniscaten): Auf *c* ((22°29))Na nach rückwärts, somit Schema (Fig. 6).

$$(100)\mathfrak{bc} = 71°3' + ((22°49))\mathrm{Na}; \rho > v; \ ((AB))\mathrm{Na} = 117°47'.$$

Die starke Dispersion und den positiven Charakter derjenigen Mittellinie, wofür $\rho > v$, haben die drei untersuchten Verbindungen mit einander gemeinschaftlich.

Für die Analyse haben wir das Carbopyrrolamid bei 100° C. im Wasserstoffstrom getrocknet; wir erhielten:

I. 0·2093 Grm. Substanz gaben 0·6003 Grm. Kohlensäure und 0·1453 Grm. Wasser.

II. 0·1848 Grm. Substanz gaben 39·8 CC. Stickstoff bei 19·1° C. und 742·2 Mm. Druck.

In 100 Theilen:

	I.	II.	$C_5H_6N_2O$
C	54·24	—	54·54
H....	5·34	—	5·45
N....	—	24·15	24·45

Die Bildung des Carbopyrrolamid aus dem Pyrocoll lässt sich durch die Gleichung

$$\underbrace{C_{10}H_6N_2O_2}_{\text{Pyrocoll}} + 2\,NH_3 = \underbrace{2\,C_5H_6N_2O}_{\text{Carbopyrrolamid}}$$

ausdrücken.

Destillation über Zinkstaub.

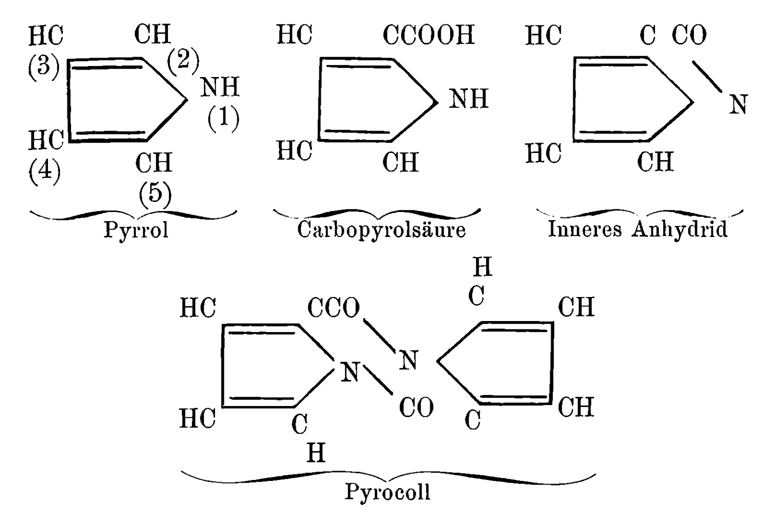
Erhitzt man ein Gemisch von Pyrocoll mit der 30—40fachen Menge Zinkstaub im Wasserstoffstrom bis zur beginnenden Rothgluth, so wird der grösste Theil der Substanz unverändert wiedergewonnen, nebenbei aber wird ein chloroformartig riechendes Öl, welches alle Eigenschaften des Pyrrols hat, gebildet; leider war die Menge desselben so gering, dass eine Siedepunktsbestimmung und Analyse nicht ausgeführt werden konnte.

Was die Ausbeute an Pyrocoll aus Leim angeht, so erhalten wir aus 1 Kilo Gelatine bei sorgfältig geleiteter Destillation und Darstellung 5 Grm. reiner Substanz.

Die mitgetheilten Thatsachen erlauben mit Sicherheit, das Pyrocoll als einen Abkömmling des Pyrrols, respective der Carbopyrrolsäure anzusprechen. Die Bildung der Carbopyrrolsäure wäre, wenn das Molekül des Pyrocolls halb so gross wäre, ein Vorgang, welcher der Umwandlung eines lactidartigen Anhydrids in die zugehörige Säure (Isalin in Isalinsäure) an die Seite zu stellen wäre.

Die Reactionsverhältnisse zwischen Pyrrol, Carbopyrrolsäure Pyrocoll dürften wohl mit Zugrundelegung der von Baeyer für und

Pyrrol vorgeschlagenen Formel sich durch folgende Schemata ausdrücken lassen.



In diesen Formeln ist die Stellung der COOH, beziehungsweise der CO-Gruppe zum Stickstoff willkürlich, daja doch nach Baeyer's Formel zwei Mono-Carbopyrrolsäuren (1, 2) und (1, 3) zu gewärtigen sind, doch scheint es im hohen Grade wahrscheinlich, dass die COOH-Gruppe in der Schwanert'schen Säure, respective die CO-Gruppe im Pyrocoll dem Stickstoffe benachbart ist, da Baeyer kürzlich nachgewiesen hat, dass diese Stellung für die Bildung solcher inneren Anhydride nothwendig ist.

Versuche, das Pyrocoll, welches durch Verknüpfung zweier Moleküle eines inneren Anhydrids der Carbopyrrolsäure entstanden gedacht werden kann, künstlich aus der Carbopyrrolsäure durch Wasser entziehende Mittel herzustellen, schlugen leider fehl. Die Säure wird, da sie mit Säuren etc., wie Schwanert bereits angibt, unter Abspaltung von Kohlensäure in Pyrrolroth verwandelt wird, hiebei stets verharzt, ohne auch nur eine Spur des gewünschten Körpers zu bilden.

Untersuchung der öligen Producte (*B*).

Der ölige Antheil *B* wurde zunächst, um basische Bestandtheile zu entfernen, mit ganz verdünnter (1 30) Salzsäure

geschüttelt, hierauf durch Destillation mit gespanntem Wasserdampf in einen leichter flüchtigen Theil (α) und in einen schwieriger flüchtigen (β) getrennt.

Aus β, welches für sich destillirt wird, kann noch eine kleine Quantität Pyrocoll gewonnen werden. Weder α noch β enthalten Nitrile der Fettsäuren und geben beim Ausschütteln mit Kalilauge an dieselbe Spuren eines Körpers ab, der nach Abscheidung und Reinigung an seinen Reactionen als Phenol erkannt wurde. Nach der Behandlung mit Kalilauge wurde das zurückbleibende Öl getrocknet und systematisch fractionirt, wodurch aus α ein um 1300 C. und ein zwischen 140—150° C. siedender Theil gewonnen wurde. β konnte in die constant siedenden Fractionen 160 bis 170°, 180—190°, 200—210°, 220—230° und 250—265° getheilt werden.

Alle diese Theile zeigen ein dem Pyrrol ähnliches Verhalten, wesswegen zur Darstellung und Reinigung der Körper jeder mit Kalium behandelt wurde, eine Methode, die uns, wie wir seinerzeit mittheilten,[1] treffliche Dienste leistete.

Der um 130° siedende Antheil gab mit Kalium eine Verbindung, die nach dem Zerlegen mit Wasser ein Öl abschied, welches durch öfteres Umdestilliren und Fractioniren den Siedepunkt 127° C. besass, und an seinen Eigenschaften als Pyrrol erkannt wurde.

Eine Verbrennung bewies die Identität.

0·2622 Grm. Substanz gaben 0·6883 Grm. Kohlensäure und 0·1830 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_4H_5N
C....	71·59	71·64
H....	7·75	7·46

Nach dem eben beschriebenen Verfahren gelang es, aus dem Antheil 140—150 das bei 145° siedende Homopyrrol zu isoliren. Die Analyse desselben ergab:

0·2633 Grm. Substanz gaben 0·7125 Grm. Kohlensäure und 0·2087 Grm. Wasser.

---

[1] Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissenschaften, 1879.

In 100 Theilen:

		C_5H_7N
C	73·80	75·07
H .	8·80	8 64

Die Fraction 160—170 lieferte das in unseren mehrfach citirten Abhandlungen beschriebene Dimethylpyrrol, was aus Siedepunkt, Eigenschaften und Analyse erkannt wurde.

0·2250 Grm. Substanz gaben 0·6237 Grm. Kohlensäure und 0·1955 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

		C_6H_9N
C	75·55	75·78
H	9·60	9·48

Auf die höher siedenden Theile wirkt das Kalium nur schwierig mehr ein; durch anhaltendes Kochen mit dem Metall gelangt man jedoch auch zu festen, allerdings nicht krystallisirten Verbindungen, die nach dem Zerlegen und Fractioniren ölige Flüssigkeiten lieferten, welche durch Säuren ungleich schwieriger verharzt werden als Pyrrol. Im reinen Zustande sind sie farblos, färben sich jedoch am Licht und der Luft sehr rasch röthlich, schliesslich braun. Die Dämpfe färben einen mit HCl getränkten Holzspahn, ähnlich wie Pyrrol, roth, und geben wie dieses, auch mit Quecksilberchlorid Niederschläge.

Die Menge, welche uns von diesen Producten zur Verfügung stand, war so gering, dass an eine vollständige Trennung und Reinigung dieser überaus empfindlichen Körper nicht zu denken war. Die Siedepunkte, welche so gut es eben anging, ermittelt wurden, lagen um 186° C., 206—210° C., 225—230° C. und 255—260° C.

Die Analysen und Dampfdichtenbestimmungen machen die Formeln $C_7H_{11}N$, $C_8H_{13}N$, $C_9H_{15}N$ und $C_{10}H_{17}N$ wahrscheinlich, und könnten dieselben demnach vielleicht weitere Homologe des Pyrrols darstellen.

Zur Ermittlung ihrer Eigenschaften etc. müssten grössere Mengen derselben dargestellt werden, dann könnten auch durch systematisch durchgeführte Oxydationsversuche über deren Con-

stitution (Gattung, Stellung und Anzahl der Seitenketten) sichere Anhaltspunkte gewonnen werden.

Bei Darstellung der Pyrrole mit Kalium blieb immer ein kleiner Rest eines sich mit diesem Metall nicht verbindenden Öles. Wir haben dasselbe gesammelt, und erkannten es nach vollständigem Reinigen (Erhitzen mit Salzsäure etc.) als ein Gemisch von den Kohlenwasserstoffen, welche wir schon beschrieben haben (l. c.). An eine Trennung durch Fractioniren konnte der geringen Menge halber nicht gedacht werden. Die Gegenwart derselben beweist jedoch, dass das Vorkommen dieser im Knochenöl auf Rechnung der Zersetzung des Leimes zu setzen ist.

Untersuchung der wässerigen Flüssigkeit *(C)*.

Das wässerige, stark alkalisch reagirende Destillat *C* wurde mit sehr verdünnter Salzsäure neutralisirt, hierauf mit gespanntem Wasserdampf destillirt (um das darin gelöste Pyrrol, welches mit *B* vereint wurde, zu gewinnen), schliesslich auf dem Wasserbade bis zur Krystallisation eingedampft. Hiebei färbte sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Pyrrol dunkel.

Die Mutterlauge von den zuerst erhaltenen Krystallen wurde wieder eingedampft, und zwar so lange, bis die ganze Masse zur Trockene gebracht war. Der Rückstand wurde mit den früheren Ausscheidungen vereint und wiederholt mit absolutem Alkohol in der Siedhitze extrahirt, um so die salzsauren Verbindungen der Basen von dem massenhaft gebildeten Salmiak zu trennen (aus 10 Kilo Gelatine erhielten wir circa 1 Kilo des letzteren). Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die wieder eingetrocknete Masse nochmals mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Es schieden sich dann aus demselben glänzende Blättchen eines Körpers ab, das als salzsaures Metylamin an seinen Eigenschaften erkannt wurde. Ein Platindoppelsalz, welches wir aus der Verbindung herstellten, gab einen Platingehalt, der mit dem für die Doppelverbindung des Metylamins vollkommen übereinstimmte.

0·3487 Grm. Substanz gaben 0·1461 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

		$CH_5N+HCl+ptCl_2$
Pt..	41·89	41·61

Die Lauge vom salzsauren Methylamin enthielt Basen, welche sich bei Zusatz von Kali ölig abschieden. Nach dem Trocknen der öligen Abscheidung konnte durch öfteres Fractioniren ein, zwischen 71—74° siedender Theil (fast $^5/_6$ der gesammten Menge) gewonnen werden. Zwischen 100—200° destillirte fast nichts, der Rest erst zwischen 210—225° C.

In dem Antheil 71—74° konnte eine Base vom Siedepunkt 72·4° isolirt werden, welche ein Platindoppelsalz lieferte, das einen Platingehalt ergab, welcher mit dem für das Platindoppelsalz des Butylamins berechneten vollkommen übereinstimmte.

0·5719 Grm. Substanz gaben 0·2032 Grm. Platin.

In 100 Theilen:

		$C_4H_{11}N+HCl+ptCl_2$
Pt	35·53	35·35

Der Siedepunkt für das Butylamin[1] ist bei 76·5° C. angegeben. Trotz dieser kleinen Siedepunktsdifferenz glauben wir sagen zu können, dass die beiden Körper identisch sind.

Die Menge des bei 210—225° übergehenden, basischen Öles war so gering (circa 1 Grm.), und noch etwas durch pyrrolartige Substanzen verunreinigt, dass wir es unterlassen, dasselbe näher zu untersuchen.

Die Gesammtausbeute an flüssigen Basen aus 10 Kilo Gelatine war beiläufig 5 Grm., von welchen, wie schon bemerkt, die bei 72·4° siedende die Hauptmasse betrug. Sicher aber fanden sich in den basischen Producten Pyridin, Picolin etc. nicht vor. Die bei 210—225° übergehende Base könnte vielleicht Chinolin (238°) sein.

Pyrrol wurde bis zu den Arbeiten Malaguti's, Schwanert's u. A., als ein ausschliesslich aus thierischen Stoffen entstehendes Zersetzungsproduct betrachtet. Erst Schwanert erwies durch die Resultate seiner Untersuchungen die Beziehungen zwischen dem Ammonsalz der Schleimsäure, die als Oxydationsproduct gewisser Zuckerarten erhalten wird, dem Carbopyrrolamid, der Carbopyrrolsäure und dem Pyrrol.

---

[1] Kolbe, Lehrbuch der Chemie, III, 62.

Die Bildung von Pyrrol und Homologen desselben, von Pyrocoll aus dem Glutin scheint für einen gewissen Zusammenhang der Zucker mit den sogenannten Albuminoiden, als deren Hauptrepräsentant der Knochenleim betrachtet wird, zu sprechen.

Diese Zusammengehörigkeit hat Hunt[1] seinerzeit durch die Auffassung des Leims als amidartiges Derivat des Krümmelzuckers besonders betont, er hat jedoch für diese Auffassung niemals experimentelle Beweise erbracht.

Durch die Bildung des Pyrocolls bei der trockenen Destillation scheint auch das Glutin von den eigentlichen Proteïnsubstanzen scharf unterschieden zu sein, denn wir konnten bei gleicher Behandlungsweise von Albumin, Caseïn und Kleber, wohl Pyrrol und Homologe desselben entstehen sehen, niemals aber die Bildung von Pyrocoll, dieses constant auftretenden Zersetzungsproductes des Leims bei jenen wahrnehmen.

---

[1] Jahresber. für Chem. 1860. 566.